

ТЕХНИЧЕСКИЕ
НАУКИ

УДК 53.06

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СРЕД МЕТОДОМ
ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

© 2020 г. Н. А. Луценко^{1,2,*}

Представлено академиком РАН Е.А. Кузнецовым 14.06.2019 г.

Поступило 21.06.2019 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принято к публикации 01.02.2020 г.

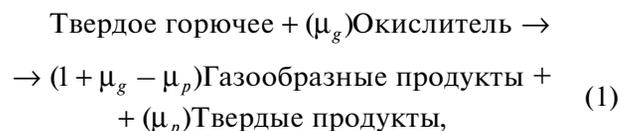
Предложены оригинальная математическая модель и численный метод для описания фильтрационного горения пористых металлосодержащих сред с учетом происходящих в них фазовых превращений металла (плавление/кристаллизация и испарение/конденсация). Проведенные расчеты гетерогенного горения кадмийсодержащей смеси показали, что при распространении спутной волны горения происходит накопление металла (повышение его концентрации) в области перед фронтом реакции. Таким образом, показано, что посредством фильтрационного горения можно эффективно обогащать металлосодержащие среды, повышая в них концентрацию редких металлов в десятки раз.

Ключевые слова: фильтрационное горение, фазовые переходы, пористые среды, извлечение металла

DOI: 10.31857/S2686740020020170

Во многих инновационных технологиях находят применение редкие металлы [1]. Потребности современной промышленности в редких и ценных металлах постоянно возрастают. Дефицит редкоземельных металлов является мировой проблемой. В то же время в тяжелых нефтях, битумах и углях может содержаться значительное количество различных ценных металлов, которые сегодня, как правило, не используются, а остаются в отходах нефтепереработки и углеотходах. В настоящее время продолжают исследования по поиску экологичных и экономичных методов выделения цветных и редких металлов [2]. В [3] экспериментально исследовано фильтрационное горение молибденсодержащих нефтеотходов, в [4] предложена модель стационарного фильтрационного горения угля в присутствии частиц металла. Так как фильтрационное горение отличается высокой энергоэффективностью и экологичностью [5], то его использование для извлечения металла из отходов нефтепереработки, углеотходов и бедных руд представляется весьма многообещающим.

Настоящая работа посвящена моделированию процесса горения пористых металлосодержащих сред с учетом фазовых превращений металла (плавление/кристаллизация и испарение/конденсация). Рассмотрим пористый объект высотой H , имеющий непроницаемые боковые стенки и открытый в атмосферу снизу и сверху. Газ нагнетается через нижнюю открытую границу (вход) объекта, проходит через пористую среду и вытекает через верхнюю границу (выход). Будем полагать, что конденсированное вещество состоит из горючего компонента (топлива), инертного компонента, твердых продуктов реакции и металлосодержащего вещества. Твердый горючий материал превращается в газоподобные и твердые продукты реакции в результате взаимодействия с газообразным окислителем, и справедливо следующее выражение:



где μ_g и μ_p – массовые стехиометрические коэффициенты для окислителя и твердых продуктов реакции соответственно.

Полагаем, что металлосодержащее вещество инертно, химически не реагирует и претерпевает фазовые переходы: при нагревании может плавиться с поглощением тепла и затем испаряться с образованием газообразных продуктов, которые при остывании газовой фазы могут конденсиро-

¹ Институт автомататики и процессов управления
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
Владивосток, Россия

² Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, Россия

*E-mail: NickL@inbox.ru

ваться с выделением тепла. Жидкая фаза металла остается неподвижной и связанной с остальным твердым веществом, при остывании она затвердевает с выделением тепла. Предполагаем, что процессы плавления и затвердевания металла происходят при фиксированной температуре, процессы испарения и конденсации металла также происходят при фиксированной температуре, а скорость фазовых переходов лимитируется только притоком/оттоком энергии.

Математическая модель строится в предположении взаимодействующих взаимопроникающих континуумов [6] с использованием классических подходов теории фильтрационного горения [7]. Для описания фазовых переходов введем следующие обозначения: F – относительная доля жидкой фазы в металле, $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t}$ – скорость изменения эффективной плотности конденсированного металла за счет испарения, взятая с обратным знаком, $\frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t}$ – скорость изменения эффективной плотности испарившегося металла за счет конденсации, взятая с обратным знаком. Тогда можно записать следующую математическую модель исследуемого процесса:

уравнение энергии конденсированной фазы:

$$\begin{aligned} & (\rho_{cf}c_{cf} + \rho_{ci}c_{ci} + \rho_{cp}c_{cp} + \rho_{cm}c_{cm}) \frac{\partial T_c}{\partial t} = \\ & = -\alpha(T_c - T_g) + \rho_{cf0}Q_{comb}W + \\ & + (1 - a_g)\lambda_c\Delta T_c - \rho_{cm}Q_{melt} \frac{\partial F}{\partial t} - Q_{evap} \frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (2)$$

уравнение энергии газовой фазы:

$$\begin{aligned} & \rho_g c_g \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + (\mathbf{v}_g \cdot \nabla) T_g \right) = \\ & = \alpha(T_c - T_g) + a_g \lambda_g \Delta T_g + Q_{evap} \frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (3)$$

уравнение неразрывности и состояния совершенного газа:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \mathbf{v}_g) = (1 - \mu_p) \rho_{cf0}W + \frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} - \frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t}, \\ & p = \frac{\rho_g R T_g}{a_g M}, \end{aligned} \quad (4)$$

уравнение сохранения импульса газа:

$$\begin{aligned} & \rho_g (1 + \chi(1 - a_g)) \left(\frac{\partial \mathbf{v}_g}{\partial t} + (\mathbf{v}_g \cdot \nabla) \mathbf{v}_g \right) = \\ & = -a_g \nabla p + \rho_g \mathbf{g} - a_g^2 \frac{\mu}{k_1} \mathbf{v}_g - \\ & - \left[(1 - \mu_p) \rho_{cf0}W + \frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} - \frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t} \right] \mathbf{v}_g, \end{aligned} \quad (5)$$

уравнение для концентрации окислителя:

$$\begin{aligned} & \rho_g \left(\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{v}_g \cdot \nabla) C \right) = \nabla \cdot (\rho_g D_g \nabla C) - \mu_g \rho_{cf0}W - \\ & - \left[(1 - \mu_p) \rho_{cf0}W + \frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} - \frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t} \right] C, \end{aligned} \quad (6)$$

уравнения химической кинетики:

$$W = (1 - \eta) C k \exp\left(-\frac{E}{RT_c}\right), \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = W, \quad (7)$$

уравнение сохранения массы для испарившегося металла в газе:

$$\frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho'_{gm} \mathbf{v}_g) = -\frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t} + \frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t}, \quad (8)$$

уравнения для эффективных плотностей компонент твердой фазы:

$$\begin{aligned} & \rho_{cf} = (1 - \eta) \rho_{cf0}, \quad \rho_{cp} = \mu_p \rho_{cf0} \eta, \\ & \frac{\partial \rho_{cm}}{\partial t} = -\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} + \frac{\partial \rho'_{gm}}{\partial t}, \end{aligned} \quad (9)$$

уравнение для пористости:

$$a_g = a_{g0} + (a_{cf0} - a_{cp} \eta) \eta + \frac{\rho_{cm0} - \rho_{cm}}{\rho_{cm0}} a_{cm0}, \quad (10)$$

уравнения для коэффициентов диффузии и динамической вязкости:

$$D_g = D_{g0} \left(\frac{T_g}{273} \right)^b, \quad \mu = c_{s1} \frac{T_g^{1.5}}{c_{s2} + T_g}. \quad (11)$$

Здесь и далее: a – объемная концентрация, C – массовая концентрация окислителя, c – удельная теплоемкость, c_{s1} и c_{s2} – константы в формуле Сазерленда, D_g – коэффициент диффузии, E – энергия активации, \mathbf{g} – ускорение силы тяжести, k_1 – коэффициент проницаемости, M – молярная масса газа, p – давление газа, Q – тепловыделение, R – универсальная газовая постоянная, t – время, T – температура, \mathbf{v}_g – скорость газа, W – скорость химической реакции, α – коэффициент интенсивности межфазного теплообмена, η – степень превращения твердого горючего компонента, λ – коэффициент теплопроводности (включающий кондуктивную и радиационную составляющие),

μ – динамическая вязкость газа, ρ – эффективная плотность (произведение истинной плотности и объемной концентрации), χ – коэффициент, учитывающий инерционное взаимодействие фаз в их относительном движении [6]. Индексы: 0 – начальный момент, c – конденсированная фаза, $comb$ – горение, end – конечный момент времени, $evap$ – испарение, f – горючий компонент (топливо), g – газ, i – инертный компонент, m – металлсодержащее вещество, $melt$ – плавление, p – продукт реакции.

На входе в пористый объект известны скорость или давление газа, его температура, массовая концентрация окислителя и условия теплообмена, на выходе – давление газа и условия теплообмена. Граничные условия для системы (2)–(11) можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} p|_{x \in G_1} = p_0(x) \quad \text{или} \quad \mathbf{v}_g|_{x \in G_1} = \mathbf{v}_{g0}(x), \\ T_g|_{x \in G_1} = T_{g0}, \quad C|_{x \in G_1} = C_0 \quad \text{и} \end{aligned} \quad (12)$$

$$\rho_{gm}|_{x \in G_1} = 0, \quad \text{если} \quad \mathbf{v}_g|_{x \in G_1} \cdot \mathbf{n}|_{x \in G_1} \leq 0,$$

$$p|_{x \in G_1} = p_0(x), \quad \frac{\partial T_g}{\partial n}|_{x \in G_1} = 0,$$

$$\frac{\partial C}{\partial n}|_{x \in G_1} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial \rho_{gm}}{\partial n}|_{x \in G_1} = 0, \quad (13)$$

$$\text{если} \quad \mathbf{v}_g|_{x \in G_1} \cdot \mathbf{n}|_{x \in G_1} > 0,$$

$$\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial n}|_{x \in G_1} = \beta (T_g|_{x \in G_1} - T_c|_{x \in G_1}), \quad \frac{\partial T_c}{\partial n}|_{x \in G_2} = 0,$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial n}|_{x \in G_2} = 0, \quad \mathbf{v}_g|_{x \in G_2} \cdot \mathbf{n}|_{x \in G_2} = 0,$$

где G_1 и G_2 – проницаемая и непроницаемая границы объекта соответственно, \mathbf{n} – нормаль к поверхности G_1 или G_2 , β – коэффициент теплоотдачи.

Уравнение (2) при расчете распадается на три уравнения, из которых определяются три функции – T_c , F и $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t}$ – следующим образом:

а) если $T_c \neq T_{melt}$ и $T_c \neq T_{evap}$, то $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0$ и $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$, определяем T_c ,

б) когда $T_c = T_{melt}$, то $\frac{\partial T_c}{\partial t} = 0$ и $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0$, определяем F ;

в) когда $T_c = T_{evap}$, то $\frac{\partial T_c}{\partial t} = 0$ и $\frac{\partial F}{\partial t} = 0$, определяем $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0$.

Уравнение (3) при расчете распадается на два уравнения, из которых определяются две функции – T_g и $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0$ – следующим образом:

а) если $T_g \neq T_{evap}$, то $\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0$, определяем T_g ,

б) когда $T_g = T_{evap}$, то $\frac{\partial T_g}{\partial t} = 0$, определяем

$$\frac{\partial \rho'_{cm}}{\partial t} = 0.$$

Заметим, что система уравнений (2)–(11) с граничными условиями (12)–(15) базируется на ранее разработанных и апробированных двух моделях: модели гетерогенного горения пористых сред [8] и модели течения газа через гранулированные материалы с фазовыми переходами [9]. Используемые для указанных моделей вычислительные алгоритмы легли в основу численного метода для решения системы (2)–(11).

С помощью разработанных математической модели и численного метода исследовано распространение нестационарной одномерной спутной волны горения в объекте, состоящем из пористой кадмийсодержащей смеси шамота и древесного угля, при инициировании зажигания в нижней части объекта и при постоянной скорости газа на его входе. Параметры при расчетах выбирались следующим образом:

$a_{cfo} = 0.1$; $a_{go} = 0.3$; $a_{cmo} = 0.01$ или 0.001 ; $a_{cio} = 1 - a_{cfo} - a_{cmo} - a_{go}$; $b = 1.724$; $C_0 = 0.23$; $c_g = 1000$ Дж/(кг · К); $c_{cf} = 1200$ Дж/(кг · К); $c_{ci} = 1400$ Дж/(кг · К); $c_{cm} = 264$ Дж/(кг · К); $c_{S1} = 1.458 \times 10^{-6}$ кг/(м · с · К^{0.5}); $c_{S2} = 110.4$ К; $D_{g0} = 1.82 \times 10^{-5}$ м²/с; $E = 9.8 \times 10^4$ Дж/моль; $g = 9.8$ м/с²; $H = 1$ м; $k = 1.6 \times 10^4$ 1/с; $k_1 = 10^{-8}$ м²; $M = 2.993 \times 10^{-2}$ кг/моль; $p_h = 10^5$ Па; $Q_{comb} = 3.28 \times 10^7$ Дж/кг; $Q_{melt} = 5.393 \times 10^4$ Дж/кг; $Q_{evap} = 5.216 \times 10^5$ Дж/кг; $R = 8.31441$ Дж/(моль · К); $T_{g0} = 300$ К; $T_{c0} = 900$ К; $T_{melt} = 594$ К; $T_{evap} = 1038$ К; $v_{g0} = 0.1$, или 0.2 , или 0.4 м/с; $\alpha = 10^4$ Дж/(м³ · К · с); $\beta = 20$ Дж/(м² · К · с); $\lambda_c = 1.1$ Дж/(м · К · с); $\lambda_g = 0.034$ Дж/(м · К · с); $\mu_g = 2.667$; $\mu_p = 0.0$; $\rho_{cfo} = a_{cfo} \cdot 250$ кг/м³; $\rho_{cio} = a_{cio} \cdot 1300$ кг/м³; $\rho_{cmo} = a_{cmo} \cdot 8650$ кг/м³; $\chi = 0.5$.

На рис. 1 показано распределение температуры конденсированной фазы в объекте при разном содержании металла в смеси. Как видно из рисунка, при высокой начальной объемной концентрации металла температура существенно отличается от случая горения без примеси металла, а уменьшение начального количества металла в смеси приводит к меньшему его влиянию на процесс.

В волне горения происходит расплавление и испарение содержащегося в смеси металла, после

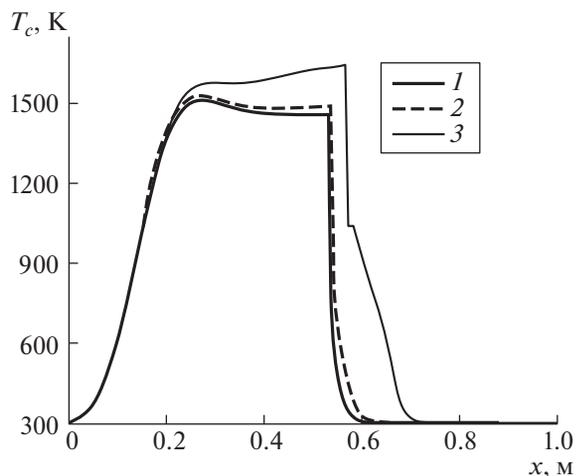


Рис. 1. Температура конденсированной фазы в объекте через 1800 с после начала зажигания в случаях начальной объемной концентрации металла 0 (1), 0.001 (2) и 0.01 (3) при постоянной скорости на входе 0.2 м/с.

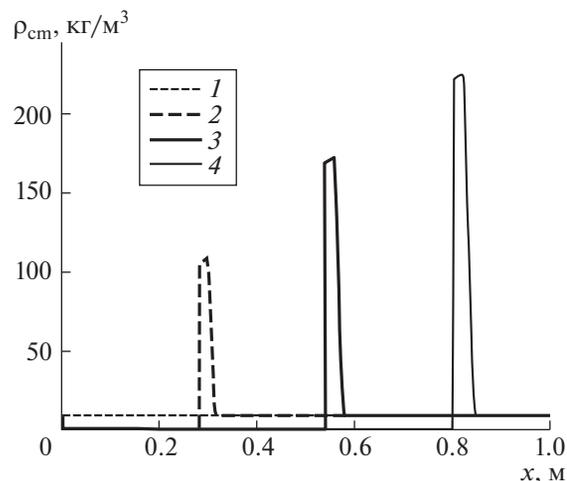


Рис. 2. Эффективная плотность конденсированного металла через 3 с (1), 900 с (2), 1800 с (3), 2700 с (4) в случае начальной объемной концентрации металла 0.001 при постоянной скорости на входе 0.2 м/с.

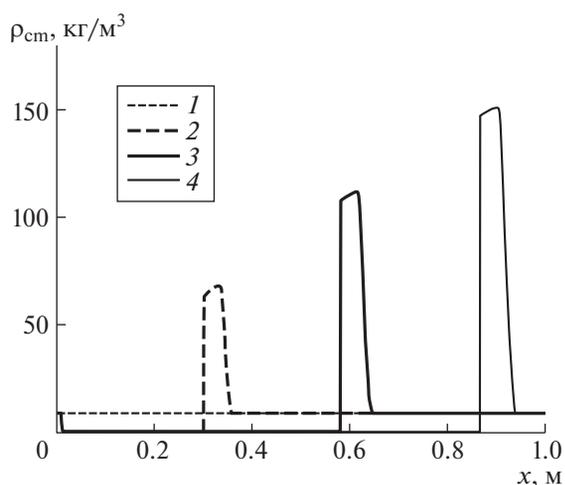


Рис. 3. Эффективная плотность конденсированного металла через 3 с (1), 600 с (2), 1200 с (3), 1800 с (4) в случае начальной объемной концентрации металла 0.001 при постоянной скорости на входе 0.4 м/с.

чего испарившийся металл сносится газом вперед по потоку в более холодную область перед фронтом горения, где газовая фаза охлаждается и испарившийся металл конденсируется. В результате этого идет накопление металла (повышение его концентрации) в области перед фронтом горения. При этом при распространении фронта горения область с повышенным содержанием металла также продвигается по объекту, а концентрация металла в ней увеличивается. Это демонстрируют рис. 2 и 3, на которых показано распределение эффективной плотности конденсированного металла в различ-

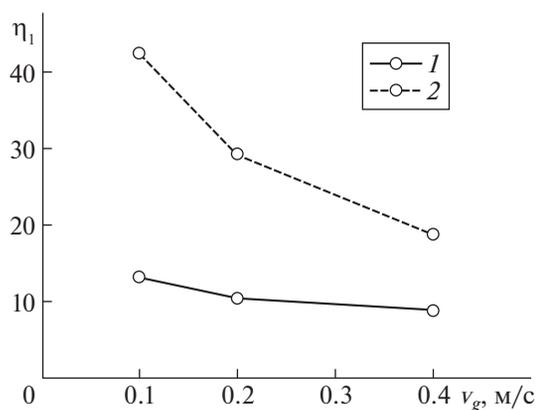


Рис. 4. Коэффициент накопления металла для начальной объемной концентрации металла 0.01 (1) и 0.001 (2) при различной скорости газа на входе.

ные моменты времени при отличающейся скорости газа на входе.

Из рис. 2 и 3 можно увидеть, что с ростом скорости газа на входе в объект увеличивается скорость продвижения по объекту области с повышенным содержанием металла (так как возрастает скорость волны горения), но при этом максимальная концентрация металла в области накопления уменьшается, и сама эта область становится шире. Заметим, что при достижении волны фильтрационного горения границы объекта весь испарившийся металл выносится из объекта. Поэтому чтобы получить максимально возможную концентрацию металла в конденсированной среде, необходимо затушить волну горения при ее приближении к выходной границе объекта.

Введем понятие коэффициента накопления металла η_1 – отношение максимально достигнутой в рассматриваемом процессе эффективной плотности конденсированного металла к его первоначальной плотности. На рис. 4 показан коэффициент накопления, рассчитанный для начальной объемной концентрации металла 0.01 и 0.001 при скорости газа на входе 0.1, 0.2 и 0.4 м/с. Как видно из рисунка, коэффициент накопления металла уменьшается при росте скорости газа на входе в объект и растет при уменьшении начального количества металла в смеси.

Таким образом, проведенные расчеты с использованием оригинальной численной модели показали, что посредством фильтрационного горения можно эффективно обогащать металлосодержащие среды, повышая в них концентрацию редких металлов в десятки раз.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит д.ф.-м.н. Е.А. Салганского за полезное обсуждение и ценные замечания. Результаты получены с использованием оборудования ЦКП “Дальневосточный вычислительный ресурс” ИАПУ ДВО РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 18–29–24029-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. et al.* Recycling of rare earths: a critical review // *J. Cleaner Production*.

2013. V. 51. P. 1–22.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>

2. *Wang L.Y., Guo Q.J., Lee M.S.* Recent advances in metal extraction improvement: mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 210. P. 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.016>
3. *Manelis G.B., Glazov S.V., Salgansky E.A., et al.* Extraction of molybdenum-containing species from heavy oil residues using the filtration combustion method // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*. 2016. V. 92. P. 744–750. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.09.056>
4. *Заславский Г.Е., Манелис Г.Б.* Теоретическое обоснование эффективных управляющих параметров процесса фильтрационного горения в присутствии металлов // *Химическая физика*. 2011. Т. 30. № 10. С. 64–71.
5. *Манелис Г.Б., Глазов С.В., Лемнепт Д.Б., и др.* Фильтрационное горение твердого топлива в противоточных реакторах // *Известия РАН. Серия химическая*. 2011. № 7. С. 1278–1294.
6. *Нигматулин Р.И.* Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
7. *Алдушин А.П., Мерджанов А.Г.* Теория фильтрационного горения: общие представления и состояние исследований / В кн.: *Распространение тепловых волн в гетерогенных средах*. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–52.
8. *Левин В.А., Луценко Н.А.* Двумерные течения газа при гетерогенном горении твердых пористых сред // *ДАН*. 2017. Т. 476. № 1. С. 30–34. <https://doi.org/10.7868/s0869565217250077>
9. *Левин В.А., Луценко Н.А., Фецов С.С.* Моделирование движения газа через слой гранулированного теплоаккумулирующего материала с фазовым переходом // *ДАН*. 2018. Т. 479. № 4. С. 386–389. <https://doi.org/10.7868/s0869565218100067>

MODELING THE PROCESS OF EXTRACTING THE VALUABLE METALS FROM METAL-CONTAINING MEDIA BY THE METHOD OF FILTRATION COMBUSTION

N. A. Lutsenko^{a,b}

^a *Institute of Automation and Control Processes, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation*

^b *Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS E.A. Kuznetsov

An original mathematical model and a numerical method are proposed for describing the filtration combustion of porous metal-containing media taking into account the phase transformations of the metal (melting/crystallization and evaporation/condensation). The calculations of heterogeneous combustion of the cadmium-containing mixture have shown that when a cocurrent combustion wave propagates, the metal accumulates (its concentration increases) in the region ahead of the reaction front. Thus, it has been shown, that the filtration combustion allows to effectively treat the metal-containing media with increasing the concentration of rare metals in them tenfold.

Keywords: filtration combustion, phase transitions, porous media, metal extraction